

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 10-012236

(43) Date of publication of application : 16.01.1998

(51)Int.Cl.

HO1M 4/52

HO1M 4/32

(21) Application number : 08-178522

(71)Applicant : TANAKA KAGAKU KENKYUSHO:KK

(22) Date of filing : 19.06.1996

(72) Inventor: IMAIZUMI JUNICHI

KAWASAKI YURI

MAKINO TETSUJI

IIDA TOKUYOSHI

(54) ALPHA-COBALT HYDROXIDE LAYER-COATED NICKEL HYDROXIDE FOR ALKALINE STORAGE BATTERY AND MANUFACTURE THEREOF

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance a utilization factor of nickel hydroxide by forming an α -cobalt hydroxide layer in a fine hole of a surface and inside of the nickel hydroxide.

SOLUTION: In nickel hydroxide as a positive electrode active material, its surface and fine hole are coated with an α -cobalt hydroxide layer. The reason is that, when the material is once charged, efficiently coating cobalt hydroxide comes to be cobalt oxyhydroxide of high conductivity, conductive network of a nickel electrode is formed to improve utilization factor. In the case of forming a cobalt layer, by adding a complexing agent of ammonium ion or the like, pH is enhanced to 8 to 11. pH unbalance in a reaction tank, in the case of adding an alkaline metal hydroxide solution, can be thus adsorbed, α -cobalt hydroxide can be stably produced. A cobalt amount is preferably in a 1 to 10% range, when exceeding an upper limit, uniform coating can not be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.06.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2415264

[Date of registration] 04.04.2003

[Number of appeal against examiner's decision
for rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

JP Hei 10-12236 (translation-in-part)

" α -COBALT HYDROXIDE LAYER-COATED NICKEL HYDROXIDE
FOR ALKALINE STORAGE BATTERY AND MANUFACTURING METHOD
THEREOF"

CLAIMS

1. A high density nickel hydroxide in a positive active material for an alkaline storage battery, wherein a surface and a pore of said high density nickel hydroxide serving as a base are coated with an α -cobalt hydroxide layer;

a particle shape is a spherical shape or analogous thereto;

an amount of cobalt used for coating is 1 to 10 %; a tapping density is not less than 1.7 g/cc; an FWHM of a peak attributed to (101) face in x-ray diffraction is 0.8 to 1.3 deg/2 θ ;

a specific surface area is 0.5 to 30 m²/g; and

a mean particle size is 3 to 25 μ m.

[0022]

In the present invention, the concentration gradient of nickel to pH in the aqueous solution is made small by forming ammonium complex salt from nickel, to grow the particle. Even when the amount of three components of the material (nickel salt, ammonium ion, alkali metal hydroxide)

is kept at a constant level to control the pH, the concentration of ammonium ion in the solution varies due to decomposition or vaporization of ammonia, causing the generation of crystal nuclei produced from ammonium complex salt to become unstable. A constant generation of crystal nuclei can be obtained only when the concentration of the ammonium ion in the solution is controlled, whereby the growth rates of the particles are leveled off. According to the present invention, it is possible to obtain a high density nickel hydroxide.

[0023]

In order to maintain the condition of the above-mentioned mechanism, since an ammonium ion supplying body that supplies ammonium ions corresponding to the amount of nickel required and a solution of alkali metal hydroxide are required, the reaction process is made continuous. Herein, stirring produces an effect of grinding among particles. After repeated grinding and growth, a sphere shape nickel hydroxide having fluidity is obtained. Therefore, a stirring rate is also an important factor.

[0035]

(3) With respect to an FWHM of a peak attributed to (101) face in x-ray diffraction:

in the case of less than $0.8 \text{ deg}/2\theta$, protons are not transferred smoothly in the electrolyte; and

[0036]

in the case of more than $1.3 \text{ deg}/2\theta$, crystallinity is degraded, making it impossible to maintain the shape of a sphere, thereby to cause a decrease in filling property.

[0037]

(4) With respect to a specific surface area,

in the case of less than $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$, the number of huge particle is increased, deteriorating the fluidity, thereby to cause a deterioration in filling property; and

[0038]

in the case of more than $30 \text{ m}^2/\text{g}$, the void capacity is increased, causing a decrease in particle density.

[0039]

(5) With respect to a mean particle size,

in the case of less than $3 \mu\text{m}$, the number of fine particle is increased, deteriorating the fluidity, thereby to cause a deterioration in filling property; and

[0040]

in the case of more than $25 \mu\text{m}$, the number of huge particle is increased, deteriorating the fluidity, thereby to cause a deterioration in filling property.

[0041]

The high density nickel hydroxide used for a base may contain a heterogeneous element. In other words, it may a solid solution that contains at least one or more of Co, Zn, Ca, Mg, Al, Mn, Cu and Ti

[0042]

Examples according to the present invention are hereinafter described.

[0043]

[Example 1]

In a reaction bath provided with an agitator, while 2 mol/L aqueous nickel sulfate solution and 5 mol/L aqueous ammonium sulfate solution are continuously added, 10 mol/L aqueous sodium hydroxide solution was added so that the pH in the reaction bath is automatically kept at 12.0. A constant stirring was carried out using the agitator with keeping the temperature of the reaction bath at 40 °C. The produced hydride was overflowed and taken out from the overflow pipe, and then washed with water, dehydrated and dried. A high density nickel hydroxide with a sphere shape was thus obtained. Next, 100 g of the obtained high density nickel hydroxide with a sphere shape was placed in a 2 L reaction bath provided with an agitator, then 5 mol/L aqueous ammonium sulfate solution and 10 mol/L aqueous sodium hydroxide solution were added thereto until the pH is adjusted to 9, subsequently in order to keep the pH at 9, 40 ml of 2 mol/L aqueous cobalt sulfate solution and 10 mol/L aqueous sodium hydroxide solution were added, and the mixture was left standing for 30 minutes. After filtrating, dehydrating and drying, an α -cobalt hydroxide coating nickel hydroxide was obtained. Herein the amount of cobalt contained in α -cobalt hydroxide used for

coating was 4.4 %.

[0049] (Measurement method of physical properties)

[Table 1]

Item	Measurement method
Co	ICP (SPS7000S produced by Seiko Instruments & Electronics Ltd.) was used.
Tapping density	SEISINN TAPPDENSER KYT3000 was used. The weight of the 20cc cylinder was measured. (A) The product was added by dropping naturally through a 480 mesh. The weight of the cylinder (B) after 200 times tapping and the filling volume (C) were measured to calculate the tapping density. (B - A) / C
FWHM	(101) face: X-ray diffraction device (RINT2000 produced by Rigaku Denki KK) was used. Measured at 38.4 deg.
Specific surface area	Nitrogen was used as an adsorbent. A desorption isotherm was determined using "AUTOSORB 1" (produced by Quanta Chrome Co., Ltd.) to calculate the specific surface area.
Mean particle size	Particle size distribution analyzer (LA910 produced by HORIBA) was used. The laser method was employed, and the value corresponding to 50 % of accumulation value was determined.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-12236

(43)公開日 平成10年(1998)1月16日

(51)Int.Cl.*
H 01 M 4/52
4/32

識別記号 廣内整理番号

F I
H 01 M 4/52
4/32

技術表示箇所

(21)出願番号 特願平8-178522
(22)出願日 平成8年(1996)6月19日

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全7頁)
(71)出願人 592197418
株式会社田中化学研究所
福井県福井市白方町45字砂浜割5番10
(72)発明者 今泉 純一
福井県福井市白方町45字砂浜割5番10 株
式会社田中化学研究所内
(72)発明者 川崎 由利
福井県福井市白方町45字砂浜割5番10 株
式会社田中化学研究所内
(72)発明者 收野 哲司
福井県福井市白方町45字砂浜割5番10 株
式会社田中化学研究所内
(74)代理人 井理士 社本 一夫 (外5名)
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アルカリ蓄電池用の α -水酸化コバルト層で被覆された水酸化ニッケル及びその製造法

(57)【要約】

【課題】 アルカリ蓄電池の正極活性物質として用いる水酸化ニッケルの利用率を向上させて高容量化を達成することを目的とする。

【解決手段】 水酸化ニッケルの表面及び内部の細孔に α -水酸化コバルト層を形成した水酸化ニッケル電極を用いる。

図面代用写真



【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ蓄電池の正極活性物質において、ベースとなる高密度水酸化ニッケルの表面及び細孔が α -水酸化コバルト層で覆われ、粒子形状が球形かそれに近く、コーティングしたコバルト量が1～10%、タッピング密度が1.7 g/cm³以上、X線回折における(101)面ピークの半値幅が0.8～1.3°/2θ、比表面積が0.5～3.0 m²/g、平均粒径が3～25 μmである高密度水酸化ニッケル。

【請求項2】 反応槽にニッケル塩水溶液、アンモニウムイオン供給体、アルカリ金属水酸化物溶液を連続的に供給し、連続結晶成長させ、連続的にまたは継続的に取り出で得られる高密度球状水酸化ニッケルを用いて、その高密度球状水酸化ニッケルを反応槽に入れ、次にアンモニウムイオン供給体及びアルカリ金属水酸化物溶液を添加し、pHを8～11に調整し、そのpHを維持しながらコバルト塩水溶液及びアルカリ金属水酸化物溶液を添加して、水酸化ニッケルの表面に α -水酸化コバルト層を形成することを特徴とする請求項1記載の水酸化ニッケルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、カドミウム、亜鉛、水素吸蔵合金等を負極とするアルカリ蓄電池用の正極活性物質たる高密度水酸化ニッケルの製造法に関するものである。

【0002】

【産業上の利用分野】 近年ポータブル電子機器の高付加価値化に伴い、そこに使用される電池により高容量化が要求されている。

【0003】 アルカリ蓄電池においては、ペースト式ニッケル正極の活性物質として用いられる水酸化ニッケル粉末の高利用率化が挙げられる。そのため、水酸化ニッケル粉末間の導電性を確保し、高い利用率を得るために、水酸化コバルトを添加する方法が知られているが、水酸化コバルトは、ペーストでの偏在が大きく、均一分散のために多量の水酸化コバルトを必要とし、そのために水酸化ニッケルの充填量が低下し、容量低下が避けられない。また、同じ目的で、一酸化コバルトを添加することも知られているが、利用率向上に寄与しないCO₂が生成し、放電性能が良くないと言われている。

【0004】 そこで、水酸化ニッケル粉末間の導電性を確保し、高い利用率を得るために、下記に示すような水酸化コバルトを水酸化ニッケル表面に被覆することが提案されている。

【0005】 1) 特開昭63-152866では、電解液中で均一なオキシ水酸化コバルト層を得るために、水酸化ニッケルと水酸化コバルトを混合するのではなく、予め水酸化ニッケル粒子をコバルト塩溶液中に浸漬し、苛性ソーダと反応させ、水酸化ニッケル表面に β -水酸化

コバルト被覆層を形成している。

【0006】 2) 特開平7-235303では、水酸化ニッケル粒子をコバルト塩溶液中に浸漬し、pHを一定に保つように苛性アルカリと反応させ、水酸化ニッケル表面に水酸化コバルト被覆層を形成させている。極板のプレス時に水酸化コバルト被覆層にクラックが入り、それを補う為にCO₂またはCO化合物を添加して、電解液中で導電性ネットワークを形成させている。

【0007】 3) 特開平7-320733では、水酸化ニッケル粒子を、コバルト塩を水とエチルアルコールに溶かした混合溶液中に浸漬し、苛性ソーダと反応させ、pHを混合攪拌し、水酸化ニッケル表面に α -水酸化コバルトと β -水酸化コバルトとを所定の割合で被覆している。

【0008】 4) 特開平7-320736では、特開平7-320733と同様の製造法で、水酸化ニッケル表面に水酸化コバルト被覆し、ベースに用いた水酸化ニッケルとの嵩密度比0.85以上のものを得ている。

【0009】 5) 特開平7-320737では、内層に α -水酸化コバルト、外層に β -水酸化コバルトを被覆した水酸化ニッケルを提案している。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、1)の方法では、単にpHを上昇させるだけなので水酸化コバルトの均一な被覆層が形成されず、十分な利用率が得られない。

【0011】 2) の方法では、pHを保つことで、1)よりも改善されるが、 β 型の水酸化コバルトを直接被覆する方法では、水酸化コバルトの均一な被覆層が形成されない。また、CO₂またはCO化合物を添加することは、根本的な解決にはならず、かつ工程増とコスト高になる。

【0012】 3) の方法では、 α -水酸化コバルトと β -水酸化コバルトの割合を制御することが困難であり、また有機溶媒を使用することから、廃液処理費用が嵩む。

【0013】 4) の方法では、コーティングした水酸化ニッケル粒子の嵩密度が不十分であり、容量が低下する。

40 【0014】 5) の方法では、水酸化コバルトの被覆層の均一性が不十分なため、十分な利用率が得られない。

【0015】 なお、上記諸特許は水酸化ニッケル表面に β -水酸化コバルトをコーティングしたものであるが、この β -水酸化コバルトはアルカリ金属水酸化物溶液に対する溶解速度が α -水酸化コバルトより遅いため、電池を組んだ際に、エージング処理に時間がかかる。また、上記諸特許は α -水酸化コバルトだけでのコーティング法には触れられていない。よって、上述のような水酸化コバルトをコーティングした水酸化ニッケルの製造

法では、アルカリ蓄電池の正極用としてはまだ不十分であった。

【0016】本発明は、上述の問題点を解決した、高い利用率を持つ高密度水酸化ニッケルを提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明のアルカリ蓄電池の正極活物質としての水酸化ニッケルは、ベースとなる高密度球状水酸化ニッケルの表面及び細孔が α -水酸化コバルト層で覆われ、粒子形状が球形かそれに近く、コーティングしたコバルト量が1~10%、タッピング密度が1.6 g/cm³以上、X線回折における(101)面ピークの半値幅が0.8~1.3°/2θ、比表面積が0.5~3.0 m²/g、平均粒径が3~25 μmであることを特徴としている。

【0018】本発明のアルカリ蓄電池の正極活物質としての水酸化ニッケルの製造方法は、反応槽にニッケル塩水溶液、アンモニウムイオン供給体、アルカリ金属水酸化物溶液を連続供給し、連続結晶成長させ、連続または継続に取り出して得られる高密度球状水酸化ニッケルを用いて、その高密度球状水酸化ニッケルを反応槽に入れ、次にアンモニウムイオン供給体及びアルカリ金属水酸化物溶液を添加し、pHを8~11に調整し、そのpHを維持しながらコバルト塩水溶液及びアルカリ金属水酸化物溶液を添加して、水酸化ニッケルの表面に α -水酸化コバルト層を形成することを特徴としている。

【0019】また、水酸化コバルトコーティング層を形成する際は、窒素封入/又は窒素パブリングを行なうながら、水酸化コバルトコーティングを行なうことが好ましい。

【0020】

【発明の実施の形態】まず、表面及び細孔内部に α -水酸化コバルトコーティング層を形成するベースとなる高密度水酸化ニッケルについて記述する。

【0021】一般に水溶液中より固体結晶を析出する際、その濃度勾配が大きいと微粒子の析出が多くなる。つまり、水溶液中より固体結晶を析出させるメカニズムは、水溶液が準飽和状態→飽和状態→過飽和状態→結晶析出となる。粒子を成長させるには上記メカニズムをできるだけゆっくりスムーズに行なう必要があり、そのためには、飽和状態付近の濃度勾配を小さく取る必要がある。ところが、水酸化ニッケルの溶解度曲線はpHに対し、非常に大きく変化する。つまり、水溶液中で、pHに対するニッケルの濃度勾配が非常に大きい、従って、通常の方法では微粒子の生成しか望めない。

【0022】本発明においては、ニッケルをアンモニウム錯塩とすることにより、水溶液中でのpHに対するニッケルの濃度勾配を小さくし粒子の成長を行なう。3成分を一定量にしてpHをコントロールするだけでは、アンモニアの分解や蒸発により液中のアンモニウムイオン

濃度が変化し、アンモニウム錯塩から生じる結晶核の発生が不安定になる。液中のアンモニウムイオン濃度をコントロールすることによって初めて結晶核の発生が一定となり、粒子の成長度が揃ったものとなる。よって、本発明は、高密度の水酸化ニッケルが得られることになる。

【0023】上記メカニズムの状態を保持するには、必要とするニッケル量に見合うアンモニウムイオン供給体、アルカリ金属水酸化物溶液を常に必要とするため、反応工程は連続とする。ここで、攪拌により、粒子同士の研磨作用が合わせり、研磨・成長を繰り返しながら、流動性の伴う球状の水酸化ニッケルが得られる。よって、攪拌速度も重要な因子となる。

【0024】なお、本発明における反応で使用されたアンモニウムイオン供給体は、下記の反応式(1)、

(2)で表されるごとく、反応触媒として使用されるものである。ニッケル塩、アンモニウムイオン供給体、アルカリ金属水酸化物溶液をそれぞれ硫酸ニッケル、アンモニア、水酸化ナトリウムの場合を示す。式から明かのように、4当量以上のアンモニアは必要なく、せいぜい0.5当量程度の少量で済む。

【0025】また、アンモニウムイオン供給体として、硫酸アンモニウムを用いると塩効果が期待でき、より高密度化が達成できる。なお、アンモニウムイオン供給体としては硫酸アンモニウムの他、塩化アンモニウム、炭酸アンモニウム、フッ化アンモニウム等が用いられる。

【0026】(1) $\text{NiSO}_4 + 4\text{NH}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$

(2) $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3$

次に、水酸化コバルトコーティングについて説明する。水酸化ニッケルの表面を水酸化コバルト層で覆う理由は、一度充電すると、効率良く被覆していた水酸化コバルトが導電性の高いオキシ水酸化コバルトになり、ニッケル極の導電ネットワークが形成され、利用率が向上するためである。

【0027】この時、 α -水酸化コバルトの方がアルカリ二次電池の電解液であるアルカリ金属水酸化物溶液に対して高い溶解性を持つため緻密な導電性ネットワークを形成することが知られている。しかし、この α -水酸化コバルトはアルカリ金属水酸化物溶液中で不安定であり、pH 9以上で β -水酸化コバルトに変化してしまう。そのためアルカリ金属水酸化物溶液を使用する中和反応では β -水酸化コバルトとの混合物しか得られない。

【0028】本発明ではアンモニウムイオン等の錯化剤を添加することにより、従来、 α -水酸化コバルトが生成するpHが5~8であったのを、pH 8~11に高めることができる。これにより、アルカリ金属水酸化物溶液を添加する際の反応槽内のpH不均衡を改善すること

ができ、安定して α -水酸化コバルトを生成させることができるとなる。

【0029】 α -水酸化コバルト層を形成する際、高密度球状水酸化ニッケルを反応槽に入れ、次にアンモニウムイオン供給体及びアルカリ金属水酸化物を添加し、pHを8~11に調整し、そのpHを維持しながらコバルト塩水溶液及びアルカリ金属水酸化物を添加して、水酸化ニッケルの表面に均一な α -水酸化コバルト層を形成させる。なお、所定pHにおいて、10分~2時間保持することが望ましい。

【0030】上記の方法で得られる α -水酸化コバルトトコーティング層を電気伝導性の高いオキシ水酸化コバルトに酸化することにより正極活性物質として効率的に機能させることができる。その方法としては、電気化学的酸化、次亜塩素酸塩・過硫酸塩等による化学的酸化、アルカリ液と混合しての加熱処理による酸化などが挙げられる。

【0031】本発明のアルカリ蓄電池用の水酸化ニッケルにおいて、各物性の数値限界は、次の理由に基づいている。

【0032】(1) コーティングするコバルト量に関して

・1%より少ないと、添加効果がなく、利用率が高くならない。

【0033】・10%より多いと、均一コーティングができず、遊離した水酸化コバルトが多くなる。

【0034】(2) タッピング密度に関して

・1.6 g/c.c.より小さいと、充填量が少くなり、容量低下につながる。

【0035】(3) X線回折における(101)面ピークの半値幅に関して

・0.8°/2θより小さいと、電解液中でのプロトンの移動が円滑に行われない。

【0036】・1.3°/2θより大きいと、結晶性が悪くなり、球状が保てなくなり、充填性が低下する。

【0037】(4) 比表面積に関して

・0.5 m²/gより小さいと、巨大粒子が増え、流動性が悪くなつて充填性が悪くなる。

【0038】・30 m²/gより大きいと、空孔容積が増大し、粒子の密度が減少する。

【0039】(5) 平均粒径に関して

・3 μmより小さいと、微粒子が増え、流動性が悪くなつて充填性が悪くなる。

【0040】・2.5 μmより大きいと、巨大粒子が増え、流動性が悪くなつて充填性が悪くなる。

【0041】ベースに用いる高密度水酸化ニッケルは、

異種元素を含んでいても良い。即ち、Co、Zn、C、Mg、Al、Mn、Cu、Tiを少なくとも1種以上を固溶しているものでもよい。

【0042】

【実施例】以下、本発明の実施例を用いて説明する。

【0043】

【実施例1】攪拌機付きの反応層に、2 mol/Lの硫酸ニッケル水溶液と、5 mol/Lの硫酸アンモニウム水溶液を連続投入しながら、1 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を反応層内のpHが自動的に12.0に維持されるように投入した。反応層内の温度は40°Cに維持し、攪拌機より常に攪拌した。生成した水酸化物はオーバーフロー管によりオーバーフローさせて取り出し、水洗、脱水、乾燥処理した。こうして、高密度球状水酸化ニッケルを得た。次に、その高密度球状水酸化ニッケル100 gを攪拌機付きの2L反応槽に入れ、次に5 mol/Lの硫酸アンモニウム水溶液及び10 mol/L水酸化ナトリウム水溶液を添加し、pH9に調整し、pH9を維持するように、2 mol/Lの硫酸コバルト水溶液40 mol/L及び10 mol/L水酸化ナトリウム水溶液を添加し、30分保持した。濾過、脱水、乾燥を経て、 α -水酸化コバルトトコーティング水酸化ニッケルを得た。この時、コーティングした α -水酸化コバルトのコバルト量は、4.4%であった。

【0044】

【実施例2】実施例1において、ベースとなる水酸化ニッケルにZn 5%及びCo 1%を固溶させたものを用いて作製した。

【0045】

30 【実施例3】実施例1において、コーティングをpH10で行った。

【0046】

【比較例1】実施例1のコーティングにおいて、pHを12で行い、直接 β -水酸化コバルトを生成させ、コーティングした。

【0047】

【比較例2】実施例1において、2 mol/Lの硫酸コバルト水溶液を9 mLを使用した。コーティングコバルト量は0.8%であった。

40 【0048】

【比較例3】実施例1において、2 mol/Lの硫酸コバルト水溶液を110 mLとした。コーティングコバルト量は11.5%であった。

【0049】(物性の測定方法)

【表1】

項目	測定方法
Co	ICP (セイコー電子製 SPS7000S) を使用。
タッピング密度	SEISIN TAIDENSER KYT3000を用いる。20ccセルの重量を測定する。(A) (Bonnefフライで本品を自然落下して充填する。200回のタッピング後セルの重量(B)と充填容積(C)を測定し、算出する。(B-A)/C。
半値幅	(101)面…X線回折装置(理学製RINT2000)を用い、38.4deg.で測定。
比表面積	窒素を吸着質とし、『オートソーブ1』(クアンターカロム社製)を用い脱離等温線を求め、算出する。
平均粒径	粒度分布計(理学製作所、LAB10)を用いた。レーザー法により測定し、累積50%に相当する値を求める。

【表2】

	形状	タッピング密度 (cc/g)	半 値 幅 [101] (°)	比表面積 (m ² /g)	平均粒径 (μ)
実施例1	球状	2.01	0.884	10.6	8.4
実施例2	球状	1.80	1.000	1.3	14.4
実施例3	球状	1.71	0.907	2.7	12.0
比較例1	球状	1.83	1.056	6.3	10.5
比較例2	球状	1.98	1.156	9.6	12.5
比較例3	微粒子 が多い	1.55	0.989	3.6	9.9

(電池としての評価方法)まず、実施例1～3及び比較例1～3で得た各水酸化ニッケルを用いて、それぞれ正極を作製した。即ち、水酸化ニッケルに、少量の一酸化コバルト粉末を混合し、この混合物をCMC(カルボキシメチルセルロース)水溶液を加えてペースト状とし、支持体である発泡ニッケル基体に充填し、乾燥加圧して正極とした。この正極を、カドミウム負極を相手極として、水酸化カリウム水溶液中で充放電して、活物質利用率及び充放電サイクル寿命を測定した。

【0050】活物質利用率は次のようにして求めた。即ち、正極の理論容量に対しての0.1Cの充電電流で理論容量の150%まで充電を行い、その後、1/5Cの放電電流で1.0Vまで放電を行い、理論容量に対する実測放電容量を百分率で表した。

【0051】活物質利用率 (%) = (1.0Vまでに放電容量/水酸化ニッケル理論容量) × 100

【表3】

活物質利用率 (%)

実施例1	9.9
実施例2	9.9
実施例3	9.8
比較例1	9.2
比較例2	9.0
比較例3	9.5

【発明の効果】以上の説明で明かなように、本発明は、アルカリ蓄電池のペースト式ニッケル正極用として、利用率の高い高密度水酸化ニッケルを提供するものであり、極めて工業的価値は大である。

【図面の簡単な説明】

40 【図1】実施例1におけるコーティングベースとなる水酸化ニッケル結晶の表面構造写真を示す図である。

【図2】実施例1におけるα-水酸化コバルトのコーティング層を有する水酸化ニッケル結晶の表面構造を示す図である。

【図1】

図面代用写真



【図2】

図面代用写真



【手続補正書】

【提出日】平成9年1月7日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】 アルカリ蓄電池の正極活性物質において、ベースとなる高密度水酸化ニッケルの表面及び細孔が α -水酸化コバルト層で覆われ、粒子形状が球形かそれに近く、コーティングしたコバルト量が1～10%、タッピング密度が1.6 g/cc以上、X線回折における(101)面ピークの半値幅が0.8～1.3°/2θ、比表面積が0.5～3.0 m²/g、平均粒径が3～25 μmである高密度水酸化ニッケル。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

* 【補正内容】

【0009】5) 特開平7-320737では、内層に α -水酸化コバルト、外層に β -水酸化コバルトを被覆した水酸化ニッケルを提案している。更に、6) 特開昭56-59460では、低密度な、不定形の水酸化ニッケル粒子をコバルトイット塩水溶液中に浸漬し、過剰のコバルトイット塩を濾別後、炭酸ナトリウムと反応させ、水酸化ニッケル上にコバルト含有化合物を沈殿させている。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】5) の方法では、水酸化コバルトの被覆層の均一性が不十分なため、十分な利用率が得られていない。更に、6) の方法では、アルカリと瞬時に反応するため、水酸化コバルトの被覆層が不定形の、不均一性なものになるため、十分な利用率が得られていない。

*

フロントページの続き

(72)発明者 飯田 得代志

福井県福井市白方町45字砂浜割5番10 株

式会社田中化学研究所内